

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-165755

(43)Date of publication of application : 29.06.1989

(51)Int.Cl. C23C 8/22
C23C 8/66
C23C 14/58
C23C 26/00
C25D 5/48

(21)Application number : 63-241206

(71)Applicant : CENTRE SUISSE ELECTRON & DE
MICROTECHNIC SA

(22)Date of filing : 28.09.1988

(72)Inventor : TANNENBERGER HELMUTH

(30)Priority

Priority number : 87 3761 Priority date : 29.09.1987 Priority country : CH

(54) METHOD FOR COATING PRODUCT SENSITIVE TO HIGH TEMPERATURE WITH HARD LAYER AND COATED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a hard surface layer excellent in wear resistance on the surface of a metal or ceramic member sensitive to high temps. by forming a metallic layer for forming hard carbide on the surface of the member at a low temp., thereafter executing laser beam sweeping in a carbon contg. atmosphere and therefore carbonizing the metallic layer.

CONSTITUTION: On the surface of formed parts using metal such as Cu, Al or the like easy to deform at high temps. or ceramics relatively sensitive to high temps. as the material, a thin layer of metal forming the hard carbide of W, Cr or the other is formed at a low temp. by an electroplating method, an evaporating method, a plasma sputtering method or an ion plating method. Next, this surface is coated with a colloidal graphite coating material, or a CO, laser beam is swepted in a carburizing atmosphere to carbonize W or Cr into WC, Cr, Cz or the like as hard carbide. The hard metallic carbide contg. layer excellent in wear resistance can easily be formed without utilizing high temps.

⑫ 公開特許公報(A)

平1-165755

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月29日

C 23 C 8/22
8/66
14/58
26/007371-4K
7371-4K
8520-4K
C-7141-4K
M-7141-4K

C 25 D 5/48

7325-4K 審査請求 未請求 請求項の数 10 (全3頁)

⑥ 発明の名称 高温に敏感な製品を硬質層で被覆する方法および被覆製品

⑦ 特 願 昭63-241206

⑧ 出 願 昭63(1988)9月28日

優先権主張 ⑨ 1987年9月29日 ⑩ スイス(CH) ⑪ 3761/87-7

⑫ 発 明 者 ヘルムート・タネンベ ルガー スイス国ル・シヤトウ・ド・スト・クロワ・ラ・ヴィレツ ト(番地なし)

⑬ 出 願 人 サントル・スイス・デ レクトロニク・エ・ ド・ミクロテクニク・ ソシエテ・アノニム スイス国ノイシヤテル 7・マラデイエール 71

⑭ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄

明 細 書

記載の方法。

1 発明の名称

高温に敏感な製品を硬質層で被覆する方法および被覆製品

2 特許請求の範囲

1. 硬質層が耐摩耗性でありかつ少なくとも1つの金属元素の炭化物を包含する、高温に敏感な製品を硬質層で被覆する方法において、
-該製品を金属元素の炭化物を生じることが出来る少なくとも1つの金属元素を包含する層で被覆する第1工程；および
-該層の表面を炭素を含有する雰囲気中でレーザービームによって掃引し、この場合この掃引は、製品の温度上昇が中位のままであるように実施される第2工程を包含することを特徴とする、高温に敏感な製品を硬質層で被覆する方法。

2. 第1工程を電気メッキにより実施する、請求項1記載の方法。

3. 第1工程を蒸発により実施する、請求項1

4. 第1工程をプラズマスパッタリングにより実施する、請求項1記載の方法。

5. 第1工程をイオンメッキにより実施する、請求項1記載の方法。

6. 浸炭雰囲気炭素を包含する析出層からなる、請求項1記載の方法。

7. 浸炭雰囲気炭素を含有するガスからなる、請求項1記載の方法。

8. 層がタングステンを含有する、請求項1記載の方法。

9. 層がクロムを含有する、請求項1記載の方法。

10. 硬質の耐摩耗性層を有する被覆された製品において、該層が請求項1から9までのいずれか1項に記載された方法によって得られた少なくとも1つの金属元素の炭化物を包含することを特徴とする、被覆製品。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一般に高温に敏感な製品を低い温度で被覆する方法、殊に少なくとも1つの金属炭化物からなる層を得るのに適当な方法に関し、この場合本発明は、このような方法によって得られた製品にも関連する。

従来の技術

硬質であって耐摩耗性である表面を有する製品を得るために種々の方法が公知であり、これらの方法の中のある方法は広範に使用されている。最も耐摩耗性である材料は、例えば炭化タングステン(WC)、炭化チタン(TiC)および炭化クロム(Cr₃C₂)のような金属炭化物である。よく知られた炭化タングステンは、粉末冶金で製造されるコバルト(Co)との合金の形で使用され；それは、団塊の形をとりかつ被覆として使用することができない。他面、得るべき硬質の炭化物層を可能ならしめる公知の被覆法が存在する。従って、材料を蒸気相中で化学的に析出させる化学蒸着法またはCVD法を使用するかまたは蒸気相の材料を物理的に

析出させる物理蒸着法またはPVD法を使用することにより金属またはセラミック材料の製品に炭化チタンの硬質層を付着させることができる。しかし、CVD法は、800℃よりも高い温度を必要とし、かつPVD法によって処理された製品は、300℃～400℃程度の温度に達する。炭化物を蒸着する他の方法は、熔融塩の雰囲気中で800℃よりも高い温度で、特に電気化学的または“無電流”装置によって試みられた。上記の種々の方法の主たる欠点は、包含される温度（これは、典型的には400℃よりも高い）が高いことにあり、このことにより、前記温度で変形しがちである材料、例えば銅もしくはアルミニウム合金またはこのような温度で機械的性質を失う材料、例えば硬質鋼は禁止されている。

発明を達成するための手段

従って、本発明の1つの目的は、硬質で耐摩耗性でありかつ前記の欠点を有しない被覆を有する製品を得る方法を提供することである。

本発明の他の目的は、双方硬質でありかつ製品の過剰な温度上昇を包含しない層で製品を被覆する方法を提供することである。

本発明のもう1つの目的は、少なくとも1つの金属炭化物を包含する硬質層で製品を被覆する方法を提供することである。

更に、本発明の他の目的は、少なくとも1つの金属炭化物を包含する硬質被膜を有する製品を得ることである。

本発明の特徴は、請求項1記載の対象および請求項2から10までのいずれか1項に記載の対象を形成する。

本発明の主たる利点は、既に機械加工されおよび／または処理された製品に製品の寸法特性および／または機械的特性の如何なる実質的な変化もなしに炭化物を包含する硬質で薄手の被覆層を設けることが可能になるという事実にある。このことは、原理的に製品の主体が低い温度（これは、典型的には300℃未満である）で全塗布処理を通して残存するという事実に基づ

づく。また、低い融点を有する材料の使用も可能である。

更に、本発明の目的、特徴および利点は、実施例による特殊な構成の次の記載から明らかになるであろう；この記載は、例示的なものにすぎない。

実施例

例 1

本方法の第1工程は、電気メッキ装置によって硬質鋼をニッケル／タングステン(Ni-W)の合金層で被覆することにある。この工程は、自体公知であり；その際に使用された主なパラメーターの1例は、以下に記載されている：

処理浴の組成：	Na ₂ WO ₃ ・2H ₂ O	70.5	g/l
	NiSO ₄ ・6H ₂ O	60	g/l
	クエン酸	90	g/l
	(NH ₄) ₂ SO ₄	60	g/l
	水性NH ₃ 、例えば	6 < 浴pH < 8	
浴温：		70℃	
析出時間：		30分間	

析出されたNi-W層の厚さ 5 μm

本方法の第2工程は、析出層中に含有されているタングステンに浸炭処理を実施することにある。この処理は、処理すべき表面を浸炭雰囲気中でレーザービームを使用することにより掃引することによって実施される。前記処理の条件の1例は、以下に記載されている：

CO₂レーザー

ビームの直径	400 μm
パルス幅	0.1 nsec
パルス周波数	250 Hz
ビームの掃引速度	10 mm/sec
2つの掃引線間の距離	0.1 mm
CH ₄ 雰囲気圧力	0.5 パール

こうして処理された製品の表面は、約2 μm の厚さでニッケルおよびタングステンの炭化物の組成を有することが判明した。レーザー処理に対して異なるパラメーターは、塗布された層の実質的表面の重大な温度上昇が包含される場合に、塗布された層の内部での全ての温度上昇、

浴温： 70 $^{\circ}\text{C}$

析出されたCo-W層の厚さ 3 μm

本方法の第2段階は、析出したCo-W層上にコロイド状の黒鉛塗料を塗布することあり、この場合この層の厚さは、あまり重要ではない。次に、例えばレーザー処理を、例えば例1の記載と同様に実施する。レーザー処理後、析出層は、極めて高い耐摩耗性を有するコバルト／タングステン炭化物の合金からなる。この最後に記載した層の厚さは、約2 μm である。

前記例は、電気メッキ法のような低温法を使用することにより、浸炭雰囲気中でレーザー処理の間に炭化物を得ることができる元素を含有する第1層を析出することが可能であることを示す。第1層には、タングステンをベースとする合金、例えばタングステン／コバルト合金、タングステン／ニッケル合金またはタングステン／鉄合金、またはクロムをベースとする合金を使用することができる。また、合金元素の1つが炭化物を生じることができる他の合金も使

殊に製品それ自体の温度上昇がなお少ないままであるように選択すべきであることが明らかとなる。このことは、殊に製品それ自体が処理の間に冷却される場合か、第1の析出層が比較的に厚手である場合か、またはレーザービームの掃引速度が高い場合に行なわれる。しかし、この種々のパラメーターは、選択される適用（例えば、製品の材料の性質、またはその形状および寸法等）に関連して定義されなければならない。

例 2

本方法の第1工程は、コバルト／タングステン（Co-W）合金の層を電気メッキにより析出させることによって被膜を標準ゲージに塗布することにある。

処理浴の組成：Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	70.5 g/l
CoSO ₄ ·7H ₂ O	60 g/l
クエン酸	90 g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	60 g/l
水性NH ₃ 、例えば6 < 浴pH < 8	

用することができる。付加的に、第1層の析出は、電気メッキ法とは別の方法によって実施することができる。第1に重要なことは、使用される方法で製品の性質または特徴が変化する水準を越えて処理すべき製品の温度が上昇してはならないことにある。従って、第1層の析出は、蒸着法、スパッタリング法またはイオンメッキ法によって実施することができる。前記方法は、電気メッキ法よりも高価ではあるけれども、一定の適用の場合には、有利である：例えば、イオンメッキ法により、直接の析出を実施することができる。

本発明を種々の工業的分野に適用することができるは、容易に判断されるであろう。実施例を制限することがない場合には、標準ゲージ、ゲージ切削工具およびフェルールを使用する工具に適用することができる。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄